

CATALYTIC SYSTEM FOR INCREASING 1-HEXENE SELECTIVITY IN ETHYLENE TRIMERIZATION

Publication number: KR20030029253

Publication date: 2003-04-14

Inventor: HA JONG JAE (KR); HAN YO HAN (KR); HUANG CHENG ZHE (KR); KIM HYEONG ROK (CN); KIM JONG SAENG (KR); LEE CHANG HUI (KR); LEE JEONG HO (KR); SONG GI SEOK (KR)

Applicant: KOREA RES INST CHEM TECH (KR); YEOCHUN NCC CO LTD (KR)

Classification:

- **international:** **B01J31/18; B01J31/16;** (IPC1-7): B01J31/18

- **European:**

Application number: KR20010061520 20011005

Priority number(s): KR20010061520 20011005

[Report a data error here](#)

Abstract of **KR20030029253**

PURPOSE: Provided is a catalytic system that consists of Cr compound, ligand, alkylaluminium and halogen compound and for increasing 1-hexene selectivity in ethylene trimerization. CONSTITUTION: The catalytic system consists of chrome compound, ligand, alkylaluminium and halogen compound, wherein the ligand is a complex ligand being comprised of 1-coordinate ligand and 2-coordinate ligand, and wherein the 2-coordinate ligand includes at least two elements selected from oxygen (O), nitrogen (N) and sulfur (S), and the 1-coordinate ligand includes one element selected from oxygen (O), nitrogen (N), phosphorous (P), and sulfur (S), and further wherein the 2-coordinate ligand and the 1-coordinate ligand are included in the catalytic system with a mole ratio to chrome 0.5-1.5:1.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

( 19) 대한민국특허청(KR)  
( 12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
B01J 31/18

(11) 공개번호 특2003- 0029253  
(43) 공개일자 2003년04월14일

(21) 출원번호 10- 2001- 0061520  
(22) 출원일자 2001년10월05일

(71) 출원인 한국화학연구원  
대전 유성구 장동 100번지  
여천엔씨씨 주식회사  
서울 중구 소공동 110번지

(72) 발명자 김형록  
대전광역시 유성구 도룡동 391번지 타운하우스 6동 207호  
이정호  
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 117동 402호  
한요한  
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 127동 1208호  
황송철  
충청북도 청주시 흥덕구 사직2동 주공아파트 134동 404호  
이창희  
강원도 춘천시 석사동 721번지 대우아파트 107동 1304호  
송기석  
서울특별시 송파구 방이동 올림픽선수촌 아파트 301동 202호  
하종재  
대전광역시 유성구 지족동 열매마을 아파트 711동 903호  
김중생  
대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 1108호

(74) 대리인 허상훈

심사청구 : 있음

(54) 에틸렌 삼량화 반응에서 1- 핵센의 선택도를 증가시키는촉매계

요약

본 발명은 에틸렌 삼량화 반응에서 1- 핵센의 선택도를 증가시키는 촉매계에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Cr 화합물, 리간드, 알킬알루미늄, 할로겐 화합물로 구성되는 균일 촉매계에서 리간드 성분으로 특정 구조를 갖는 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 적절한 조합 비율로 적용함으로써, 단일 종류의 리간드 만을 사용하는 촉매계에 비교하

여 데센 부산물과 고분자 폴리에틸렌의 생성량을 상대적으로 현저하게 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 1- 헥센의 선택도를 95% 까지 증가시키는 촉매계에 관한 것이다.

## 대표도

도 1

색인어

에틸렌 삼량화 반응, 1- 헥센의 선택도, 촉매계

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 단일 리간드와 조합 리간드를 사용하는 촉매계에서의 1- 헥센 생성량 분율을 비교한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에틸렌 삼량화 반응에서 1- 헥센의 선택도를 증가시키는 촉매계에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Cr 화합물, 리간드, 알킬알루미늄, 할로겐 화합물로 구성되는 균일 촉매계에서 리간드 성분으로 특정 구조를 갖는 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 적절한 조합 비율로 적용함으로써, 단일 종류의 리간드 만을 사용하는 촉매계에 비교하여 데센 부산물과 고분자 폴리에틸렌의 생성량을 상대적으로 현저하게 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 1- 헥센의 선택도를 95% 까지 증가시키는 촉매계에 관한 것이다.

1- 헥센은 선형 저밀도 폴리에틸렌 제조를 위한 공중합 단량체로서 중요한 석유화학 공업 원료 물질로 이용되고 있다.

현재까지 1- 헥센의 상업적 제조방법은 에틸렌을 일반적인 소중합 방법으로 넓은 소중합 분포를 갖는 다양한 1- 올레핀 혼합물을 제조한 후에, 이로부터 1- 헥센을 분리 정제하여 제조하거나, 또는 석탄으로부터 제조된 합성가스의 축합반응에서 생성되는 1- 올레핀 혼합물로부터 1- 헥센을 추출 분리하는 방법이 사용되고 있다. 그러나, 이러한 방법에 의하면 생성되는 올레핀류의 구성성분이 상업적으로 유용한 1- 헥센, 1- 옥텐 외에도 다양한 올레핀류를 포함하고 있어, 유용한 1- 헥센의 구성 비율이 낮을 수 밖에 없으며 나머지 올레핀류가 수유에 비하여 초과 생산되어 전체적인 제조 공정의 경제성이 낮아지는 문제점이 있다.

따라서, 1- 헥센을 선택적으로 제조할 수 있는 에틸렌 삼량화 반응이 새로운 상업적인 1- 헥센 제조기술로 발전할 가능성이 높다. 1- 헥센의 제조기술 분야에서는 다른 올레핀류가 동시에 과량 제조되는 문제점을 극복하고 경제성을 제고하기 위하여 1- 헥센의 함량을 높게 유지할 수 있는 개선된 반응기술을 개발하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

1- 헥센의 선택적 제조방법은 크게 두 가지 방법으로 구분될 수 있다. 그 중 한가지 방법은 미국특허 제6,184,428호 등에서 제시한 바와 같이, 현재 상업적으로 사용되고 있는 일반적인 에틸렌 소중합 반응의 넓은 생성물 구성분포를 좁게하여 상업적으로 유용한 1- 헥센, 1- 옥텐, 1- 데센 성분의 분율구성을 증가시키기 위하여 반응 방법의 개선과 촉매계의 개선과 이를 적용하는 방향이 있다. 다른 한가지 방법은 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 헥센을 선택적으로 제조방

법으로서 1- 헥센 제조방법중 가장 우수한 1- 헥센 선택성을 나타낸다.

에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 헥센의 직접 제조방법의 초기 개발 단계에서는 1- 헥센의 선택도가 70% 정도로 낮았으나 현재는 90 ~ 95% 범위의 높은 1- 헥센 선택도를 보이는 기술로 발전하고 있다. 일반적인 에틸렌 소중합 방법에 의하여 생성되는 혼합물에는 1- 헥센의 구성비율이 30 % 정도로 나타나므로, 삼량화 반응에 의한 1- 헥센의 제조기술이 선택성 측면에서는 매우 유용한 기술임을 보여준다. 나아가 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 헥센의 제조방법에서는 반응 조건도 상대적으로 유리하여 기존의 1- 헥센 제조 기술을 대체할 가능성이 있는 기술로 주목 받고 있다.

에틸렌 삼량화 반응에 의하여 1- 헥센을 선택적으로 제조하는 방법에서는 Cr 화합물을 주성분으로 하는 균일촉매계가 가장 우수한 활성을 보여 상업적 적용에 가장 근접한 촉매계로 알려져 있다. 이 촉매계는 반응활성 자리를 구성하는 Cr 화합물과 유기알루미늄 화합물, 아민, 에테르, 인 등의 루이스 염기 화합물과, 특성제어를 위한 소량의 할로겐 화합물, 수소 등의 첨가제 성분으로 구성된다. 일반적인 에틸렌 삼량화 반응은 에틸렌 압력 35 ~ 50 기압, 반응온도 80 ~ 150 °C의 범위에서 헥산 등의 포화 탄화수소 용매를 사용하는 균일 반응계에서 5,000 ~ 100,000 g에틸렌/gCr· 시간 범위의 넓은 활성 분포를 나타낸다.

에틸렌 삼량화 반응에 관련된 최근의 대표적인 특허 기술이 미국특허 제5,856,257호, 제5,763,723호, 제5,470,926호 한국특허공개 제1999- 009684호, 일본특허공개 제1996- 003216호, 제2000- 229240호 등에 공개된 바 있다. 미국특허 제5,856,257호, 제5,763,723호, 제5,470,926호에서는 대표적인 촉매계의 구성으로 주촉매의 Cr 화합물로 Cr(2- EH)<sub>3</sub>, (여기서 2- EH는 2- 에틸헥사노에이트 리간드를 의미함), Cr 피롤 화합물 등을 이용하고, 적용 리간드로 2,5- 디메틸피롤, 활성제로 트리메틸알루미늄, 첨가제로 할로겐 화합물로 구성된 촉매계를 사용하여 에틸렌 반응압력 약 20 ~ 35 기압 범위 및 반응온도 80 ~ 150 °C 범위에서 100 ~ 92,800 g에틸렌/g Cr· 시간 범위의 촉매활성, 70 ~ 95% 범위의 1- 헥센 선택도를 나타내는 촉매계 및 반응 방법을 제시하였다. 일본특허공개 제1996- 003216호에서도 미국특허와 매우 유사한 반응특성을 갖는 촉매계의 구성 내용과 특성 발현, 새로운 첨가제, 촉매 용액의 첨가 방법 등 반응방법과 촉매 잔사의 제거, 반응물의 분리 등에 관한 촉매계 적용기술을 제시하였다. 한국특허공개 제1999- 009684호에서는 촉매계의 구성 성분은 언급된 촉매계와 유사하지만 촉매 각 성분의 혼합과 전처리 후 반응에 적용하는 1- 헥센 제조 기술에 대하여 기술하고 있다. 언급된 질소 성분을 포함하는 일반적인 리간드로 구성된 촉매계 외에도 유기 포스핀 화합물로 구성된 3배위 자리를 갖는 리간드 성분을 사용하는 안정한 촉매계 구성이 미국특허 제5,811,618호에 제시되어 있다. 이 촉매계는 안정성에 근거한 촉매 활성발현 측면에서는 매우 우수한 특성을 나타내는 반면, 1- 헥센의 선택도 측면에서는 기존 촉매계에 비하여 낮아 개선이 필요한 수준이다. 미국특허 제5,811,618호의 3배위 리간드 적용기술과 유사하지만, 일반적인 3배위 자리 리간드를 적용하는 1- 헥센 제조방법이 일본특허공개 제2000- 229240호에 제안되어 있다. 이 기술에서는 기존의 1배위 자리를 갖는 리간드를 적용하는 촉매계에서 벗어나 3배위 자리 리간드의 적용에 관련된 내용등이 기술 되어 있으며, 4,900 g에틸렌/g Cr· 시간 범위의 촉매활성, 50 ~ 90% 범위의 1- 헥센 선택도를 나타내지만 기존의 리간드와 구별되는 리간드를 적용하는 새로운 접근 방법이다.

에틸렌 삼량화 반응에 관한 학문적인 연구 분야에서는 삼량화 반응의 특징인 높은 1- 헥센의 선택도와 촉매 반응 중간체와의 구조적 상관 관계를 규명하는 연구와 촉매계 각 성분들의 역할 및 반응경로에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 분야의 연구에서는 추정되는 주 금속인 Cr 촉매성분의 중간체 화합물을 합성하여 이들을 촉매 반응에 적용하거나, 반응에 관여 할 것으로 추정되는 Cr 화합물을 분해하여 생성물을 분석하는 기초 분야의 연구들이 진행되고 있다[ Organometallics 16, 1511, 1997; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 674, 1989; Appl. Catal. A 193, 29, 2000].

언급된 최근의 대표적인 특허기술 및 문헌 내용에 의하면, 개발되었거나 연구중인 Cr 촉매계들이 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 헥센의 제조 반응에 매우 유용함을 보여준다. 에틸렌 삼량화 반응기술 개발 분야에서 최근의 특허기술 개발 경

항은 기존의 피롤 리간드를 사용하는 촉매계에서 벗어나 새로운 촉매계를 구성할 수 있는 리간드를 적용하거나, 반응에 활성을 나타낼 수 있는 적절한 구조를 갖는 화합물을 설계하고, 이들 Cr 화합물을 합성하여 반응에 적용하는 새로운 방향으로 진행되고 있어 촉매계를 기반으로 하는 1- 핵센 기술개발이 기대되고 있다. 이 단계에서 핵심이 되는 목표는 데센류 및 고분자 폴리에틸렌 부산물의 생성 억제를 위한 새로운 촉매계 개발이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 핵센의 제조 단계에서 개선 필요성이 있는 데센류 및 고분자 부산물 생성량을 억제 또는 최소화할 수 있는 새로운 형태의 촉매계 개발 분야에서, 활성 촉매의 구조를 변화시킴으로써 촉매 특성을 변화시킬 수 있음을 인식하고, 새로운 형태의 리간드 조합에 의한 특성 개선을 시도하였다. 즉, 주 촉매 성분인 Cr 금속 주변의 구조를 유연하게 변화시킬 수 있는 다양한 리간드 조합을 통하여 생성되는 활성촉매의 구조 및 촉매계의 반응특성을 제어하는 방향으로 접근하였다.

이러한 연구의 결과, 리간드 조합 방법은 한 종류의 리간드 만을 사용하는 일반적인 방법과는 다르게 2 종류의 리간드를 조합하여 사용함으로써 반응 자리 주변의 전자적·공간적 특성제어 가능성을 나타낼 수 있음을 알게되었다. 특히, 특정 구조를 갖는 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 적절한 비율로 조합하여 적용하게 되면 촉매계 활성이 우수하고, 데센의 선택도가 현저하게 감소하는 특성을 밝힘으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명에서는 반응자리인 Cr 주변의 구조와 특성을 변화시키기 위하여 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 조합하는 리간드 조합 방법을 사용한다. 이와 같은 리간드 조합 방법은 1배위 리간드만을 적용하는 촉매계에 비하여 Cr 금속 주변에 다양한 형태의 구조를 형성시킬 수 있으며, 3배위 리간드만을 사용하는 다른 촉매계에 비하여 유연성을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이와 같은 본 발명의 리간드 조합 방법은 1배위 자리 리간드와 적절한 2배위 자리 리간드를 조합함으로써 각각의 리간드를 분리하여 적용하는 촉매계에 비하여 촉매계의 활성 및 1- 핵센 선택도 측면에서 유리한 결과에 도달하는 상호 보완적인 특성을 나타낼 수 있었던 것이다.

본 발명에서는 이와 같은 리간드 조합 방법에 의하여 광범위한 활성과 1- 핵센 선택도를 나타내는 촉매계를 구성할 수 있으며, 적절한 조합에서는 부산물인 데센의 선택도가 상대적으로 감소하여 1- 핵센의 선택도가 증가하는 특성을 나타낸다. 특히, 2배위 자리 리간드로 피롤 이량체류(비스피롤류)를 사용하는 리간드 조합에서는 1배위 자리 리간드의 다양한 선택에서 부산물인 데센류의 생성량이 효과적으로 감소하는 특성이 나타난다. 나아가 고분자 부산물인 폴리에틸렌이 거의 형성되지 않아 반응생성물의 이동, 분리, 회수 단계에서 효율성을 높힐 수 있는 장점을 나타내기도 한다.

따라서, 본 발명은 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 핵센의 제조 공정 개발 단계에서 부산물 생성을 억제 및 최소화하는 새로운 촉매계를 제공하는데 그 목적이 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 Cr 화합물, 리간드, 알킬알루미늄, 할로겐 화합물로 구성되는 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 핵센 제조용 촉매계에 있어서, 상기 리간드가 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드로 구성되는 조합 리간드인 것을 그 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

에틸렌 삼량화 반응에 활성자리 성분인 Cr 화합물, 리간드, 알킬알루미늄, 할로겐화합물, 첨가제로 구성되는 촉매계 조합에 있어서, 본 발명에서는 리간드로서 2자리 배위능력을 갖는 2배위 자리 리간드와 1자리 배위능력을 갖는 1배위 자리 리간드를 조합하여 적용함으로써, 삼량화 반응이 일어나는 Cr 금속 주변의 구조 및 전자 특성에 미세한 변화를 유도하여 촉매 특성을 제어하는 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 핵선 제조용 촉매계에 관한 것이다.

일반적으로 에틸렌 삼량화 반응에 적용되는 다양한 Cr 화합물과 알킬알루미늄, 할로겐화합물 등의 첨가제 화합물들이 본 발명에서도 동일한 중요도로 적용될 수 있다. 특별히 본 발명의 핵심 내용인 리간드 성분의 조합에서, 2배위 자리 리간드로서 일반적인 루이스 염기의 특성을 나타낼 수 있는 원소, 즉, 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등의 원소와 이중결합이나 삼중결합 등의 배위 결합 능력이 있는 다중결합 등이 가능한 분자 또는 이로부터 생성되는 이온의 적절한 위치에 존재하여 2배위 능력을 갖는 화합물류를 사용한다. 2배위 자리를 구성하는 배위원소의 조합은 산소- 산소 쌍, 산소- 질소 쌍, 산소- 황 쌍, 산소- 인 쌍, 질소- 질소 쌍, 질소- 인 쌍, 질소- 황 쌍, 황- 황 쌍, 황- 인 쌍, 인- 인 쌍, 산소- 이중결합 쌍 등 다양한 조합으로 구성될 수 있으며, 조합된 각각의 배위원소 쌍이 크롬 성분과 배위 결합이 적절히 이루어질 수 있는 구조적 특징을 갖는 화합물류를 선택 사용한다. 2 배위자리 리간드와 크롬 성분이 적절한 세기의 결합을 형성하기 위하여는 배위원소 쌍 사이가 적절한 간격을 유지하여야 하며, 이는 각각의 배위원소 쌍 사이를 배위 결합에 참여하지 않는 2 ~ 6개 범위의 탄소원자가 연결하는 구조를 갖을 경우 달성될 수 있다. 이와 같은 구조와 2 배위 자리를 가질 수 있는 리간드의 대표적인 예로는 지방산음이온류, 디아민류, 디포스핀류, 아마이드류, 아미노산류, 디올류, 아미노포스핀류, 에스테르류, 방향족 카복시음이온류, 헤테로고리 화합물류 2량체 등이 사용될 수 있다. 이들 2배위 자리 리간드류 중에서 Cr 금속과 안정한 배위 결합을 형성할 수 있는 아민, 포스핀, 카르복실 작용기를 갖는 화합물이 특히 유용하다. 본 발명의 조합 리간드 구성에 적용될 수 있는 1배위 자리 리간드로는 루이스 염기의 특성을 나타낼 수 있는 원소, 즉, 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등의 원소와 이중결합이나 삼중결합 등의 배위 결합 능력이 있는 다중결합 등이 가능한 분자 또는 이로부터 생성되는 이온에 적절한 위치에 존재하여 1배위 능력을 갖는 화합물류를 적용할 수 있다. 이들 1배위 자리 리간드의 대표적인 예로는 포스핀류, 아민류, 알코올류, 에테르류, 티올류, 설폭시드 화합물류, 니트릴 화합물류, 포스핀옥시드류, 질소(N), 인(P), 산소(O) 성분이 포함된 헤테로고리 화합물류 등을 들 수 있다.

상기 언급된 2배위 자리 리간드 화합물류들 중에서 특별히 제한된 것은 아니지만, 본 발명에 유용한 화합물의 예를 들면, 2- 에틸헥사노에이트, 1,4- 부탄디올, 디피리딘, 디(메틸)디(피롤- 2- 일)메탄, 디(에틸)디(피롤- 2- 일)메탄, 디(페닐)디(피롤- 2- 일)메탄, 아미노피리딘, 이미다졸 등이 적용 가능하다. 이들 중 디(에틸)디(피롤- 2- 일)메탄 등의 비스피롤 화합물 등이 데센류의 선택도 감소 측면에서 유용하게 사용될 수 있다.

상기 언급된 1배위 자리 리간드 화합물류들 중에서 특별히 제한된 것은 아니지만, 적용가능한 화합물의 예를 들면, 트리페닐포스핀, 트리페닐아민, 디페닐아민, 트리에틸아민, 피롤, 2,5- 디메틸피롤, 피리딘, 4- 에틸피리딘, 4- 이소프로필피리딘, 4- 페닐피리딘, 아닐린, N,N- 디메틸아닐린, N,N- 디부틸아닐린 인돌, 벤조페논, 디메틸설폭시드, 디부틸설폭시드, 벤조니트릴, 아세토니트릴 트리페닐포스핀옥시드 등을 예로 들 수 있다. 이들 중 피롤, 2,5- 디메틸피롤, 피리딘, 이미다졸 등이 데센류의 선택도 감소 측면에서 유용하게 사용될 수 있다.

본 발명에서는 상기의 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 Cr 화합물에 대하여 각각 0.5 ~ 1.5 몰비 범위에서 적용할 수 있으며, 보다 선택적으로는 각각의 리간드를 Cr 화합물에 대하여 각각 1.0 몰비를 사용하는 것이 효과적이다. Cr 화합물에 대하여 각각의 리간드 적용 몰비가 0.5 ~ 1.5 범위에서 벗어나면, 2가지 다른 리간드의 조합에 의한 상승 효과를 나타내지 못하거나 단일 리간드를 사용하는 수준 이하의 촉매 반응 특성을 나타낼 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 촉매계를 이용한 에틸렌의 삼량화 반응을 수행함에 있어 보다 높은 촉매활성을 발현시키기 위해서는, 적절한 반응용매를 사용하며, 촉매계 구성에 필요한 다른 성분 즉, Cr 화합물, 유기알루미늄 화합물, 할로겐 화합물 등의 기타 첨가제 화합물을 선택된 반응조건에서 일정 범위의 성분비로 결합시켜야 한다. 이 단계에서 촉매 구성 성분을 반응기에 동시 또는 차례로 반응기에 주입하여 반응기 내에서 혼합할 수 있으며, 촉매 성분만을 반응기 밖에서 반

응시켜 형성된 촉매 용액을 반응기에 도입함으로써 반응을 진행시킬 수 있다. 즉, 반응용매로는 정제된 탄화수소 화합물, 예를 들면, 노르말헥산, 노르말헵탄, 시클로헥산, 톨루엔, 벤젠 등이 사용될 수 있다. Cr 화합물으로는 반응계에 Cr을 공급할 수 있는 다양한 Cr 화합물, 예를 들면, 트리스(2- 에틸헥사노에이트) 크롬(III), 트리스(나프테네이트) 크롬(III), 트리스(아세테이트) 크롬(III), 트리스(아세틸아세토네이트) 크롬(III), 트리스(부티레이트) 크롬(III), 트리스(네오펜타노에이트) 크롬(III), 트리스(라우레이트) 크롬(III), 트리스(스테아레이트) 크롬(III), 트리스(피콜라이트) 크롬(III), 트리스(옥살레이트) 크롬(III), 비스(2- 에틸헥사노에이트) 크롬(II), 비스(나프테네이트) 크롬(II), 비스(아세테이트) 크롬(II), 비스(아세틸아세토네이트) 크롬(II), 비스(부티레이트) 크롬(II), 비스(네오펜타노에이트) 크롬(II) 등의 화합물 중에서 선택된 Cr 화합물을 반응용매에 녹이거나 분산하여 촉매 주입관을 통하여 반응계에 주입한다. 리간드로 사용되는 조합 리간드의 적용비율은 Cr 화합물에 대하여 0.5 ~ 1.5 몰비의 2배위 자리 리간드 및 1배위 자리 리간드를 사용할 수 있다. 리간드 성분은 촉매계를 구성하는 다른 성분과 구별되어 반응계에 충전되거나 일부의 촉매 구성 성분과 미리 혼합하여 방치후 반응계에 투입될 수 있다. 유기알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 클로로디메틸알루미늄, 디클로로메틸알루미늄 등의 화합물 중에서 선택된 화합물을 사용할 수 있으며 Cr에 대하여 5 ~ 50 몰비 범위에서 주입할 수 있다. 첨가제 화합물인 사염화메탄, 클로로포름, 1,1,1- 트리클로로에탄 등의 할로겐 화합물 중에서 선택된 화합물을 Cr에 대하여 1 ~ 30 몰비의 선택 범위에서 반응계에 주입함으로써 삼량화 반응 활성촉매계를 반응계 내에서 구성할 수 있다. 이때, 초기 Cr 화합물의 농도는 0.1 ~ 2 mole/L 범위에서 선택 사용함으로써 반응시간과 1- 헥센 생성량을 제어할 수 있다. 각 촉매 구성 성분의 주입 순서나 일부 촉매계 구성 성분의 사전 혼합방법도 적용할 수 있으며, 크롬 성분과 리간드 성분을 미리 혼합하여 반응계에 도입할 경우, 촉매계의 안정성을 증가시키는 효과를 얻을 수 있다.

촉매 용액을 혼합 또는 성분 각각을 분리하여 반응기에 주입하는 단계에서 반응기의 온도는 50 ~ 150 °C 범위에서 선택할 수 있으며, 반응기의 에틸렌 압력 범위를 5 ~ 50 기압 범위에서 선택 적용할 수 있다. 보다 선택적으로는 80 ~ 120 °C 온도범위와 20 ~ 40 기압 범위의 에틸렌 반응압력을 사용할 수 있다. 반응 지속시간은 촉매계의 활성에 따라 변화가 있으나 0.5 ~ 3 시간 범위의 반응시간을 적용함으로써 반응을 효과적으로 완결할 수 있다.

2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 조합하여 구성한 본 발명의 촉매계에서 에틸렌을 삼량화하여 1- 헥센을 선택적으로 제조하는 반응을 수행한 결과, 조합되는 리간드의 구조적 특성과 화학적 특성에 따라, 넓은 범위의 촉매 활성에서 1- 헥센 선택도 항상 효과를 얻을 수 있었다. 본 발명의 리간드 조합 방법에 의한 에틸렌 삼량화 반응에 의하면, 20,000 g에틸렌/g Cr· 시간 범위의 촉매활성과 90 ~ 95%의 1- 헥센 선택도에 도달할 수 있다.

한편, 본 발명의 리간드 조합에 의한 반응방법과는 다르게 2배위 자리 리간드 또는 1배위 자리 리간드 중에서 단일 종류의 리간드만을 선택하여 동일 반응조건에서 삼량화 반응을 수행할 경우, 촉매 활성 측면에서는 리간드 종류에 따라 증가하거나 감소하는 변동성이 있으나, 부산물인 데센의 평균적인 선택도는 10 ~ 20% 정도 범위로 나타나 1- 헥센의 선택도가 약 80 ~ 90% 범위로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명의 리간드 조합에 의한 촉매계 구성 방법의 효과는 넓은 범위의 전환율에서 약 5 ~ 10% 범위의 1- 헥센 선택도 향상이 가능함을 보여주며 1- 헥센의 선택도 향상은 부산물인 데센류의 생성량이 감소한 결과에 기인한 것이다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

본 발명의 에틸렌 삼량화 반응에 적용되는 촉매계는 주 성분인 Cr 화합물, 리간드 화합물, 알킬알루미늄, 할로겐 화합물 성분으로 구성된다. 촉매계의 구성 성분이나 성분비의 변화가 있어도 일반적인 반응 방법은 동일하다. 일반적인 반응방법을 아래에 기술한다.

삼량화 반응기로는 교반기와 촉매 주입관을 부착한 오토 클레이브사의 100 mL 스테인레스 고압반응기를 사용하였다. 반응기 부분과 교반기 동치 부분을 공기 분사 가열기를 사용하여 200 °C와 100 °C 이상에서 1 시간 동안 가열하고 가

열된 상태에서 이들을 결합하였다. 결합된 반응기의 내부를 감압하여 공기 등의 불순물을 제거하고 질소를 채워 실온까지 식혔다. 낮은 질소 압력을 이용하여 트리에틸알루미늄과 클로로포름을 포함한 10 mL 헵탄 용액을 촉매/반응용액 주입관을 통하여 반응기에 주입하였다. 이때, 10 mL의 헵탄 용액에는 0.6 mmol의 트리에틸알루미늄과 0.06 mmol의 클로로포름을 포함하고 있다. 20 mL의 헵탄을 촉매주입관을 통하여 반응기에 추가로 주입하였다. 반응기의 온도가 80 °C가 될 때까지 천천히 가열하였다. 동시에 트리스(2- 에틸헥사노에이트) 크롬 화합물과 리간드 성분을 포함하는 헵탄 혼합용액을 촉매 주입관에 충전하여 반응기에 주입할 준비를 하였다. 여기서 10 mL 헵탄용액에는 0.02 mmol의 Cr 화합물과 0.06 mmol의 혼합 리간드 성분이 포함되어 있다. 반응기 내부 용액의 온도가 90 °C에 도달하면 고압에틸렌을 촉매주입관에 채우고 에틸렌 압력으로 촉매 주입관에 충전한 헵탄용액을 에틸렌과 같이 반응기에 공급하였다. 750 rpm의 교반속도로 35 기압의 에틸렌을 공급하며 90 °C의 반응온도를 유지하고 60 분간 반응시켰다. 60 분 후 에틸렌의 공급을 중단하고, 반응기에 남아 있는 에틸렌을 반응기 밖으로 방출하고 반응기를 실온으로 냉각하여 반응을 종결하였다.

상기한 일반적인 삼량화 반응 방법을 적용하였고, 다만 여러 종류의 단일 리간드를 Cr 화합물에 대하여 3 몰비로 사용하여 촉매 활성, 1- 헥센 선택도, 부산물 데센 함유량, 부산물 폴리에틸렌 생성량을 조사하여 다음 표 1에 요약하였다.

[ 표 1] 단일 리간드를 사용한 에틸렌 삼량화 반응 촉매계의 특성

| 리간드                                | 촉매활성(g에틸렌/gCr· 시간) | 선택도 (%) |      | 폴리에틸렌생성량 (g) |
|------------------------------------|--------------------|---------|------|--------------|
|                                    |                    | 1- 헥센   | 데센   |              |
| 미 사용                               | 5500               | 13.2    | 0.8  | 2.46         |
| 피롤                                 | 10000              | 90.9    | 6.6  | 0.01 이하      |
| 2,5- 디메틸피롤                         | 24300              | 89.7    | 9.8  | 0.01 이하      |
| 디페닐아민                              | 1500               | 85.9    | 10.5 | 0.01 이하      |
| 트리( 피롤- 2- 일) 메탄                   | 2900               | 82.0    | 10.7 | 0.01 이하      |
| 2,5- 디- 2- [ 2- ( 피롤- 2- 일)] 프로필푸란 | 1100               | 71.5    | 18.2 | 0.01 이하      |
| 디( 에틸) 디( 피롤- 2- 일) 메탄             | 6300               | 78.6    | 19.2 | 0.01 이하      |

실시에 2.

상기 실시예 1의 반응조건과 동일한 조건에서 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 조합한 조합 리간드를 포함하는 촉매계를 사용하여 반응을 진행하였다. 이때, 조합 리간드는 1배위 자리 리간드로서 2,5- 디메틸피롤을 Cr 화합물 1 몰에 대하여 1 몰비로 사용하는 것으로 고정시키고, Cr 화합물 1 몰에 대하여 1몰비에 해당하는 양의 2배위 자리 리간드를 사용하면서 그 종류를 변화시켜 조합 리간드의 효과를 조사하였다. 촉매계의 활성, 1- 헥센 선택도, 부산물 데센 함유량, 부산물 폴리에틸렌 생성량을 조사하여 다음 표 2에 요약하였다.



[ 표 2 ]

| 리간드 조성     |                         | 촉매활성(g에틸렌/gCr· 시간) | 선택도 (%) |      | 폴리에틸렌 생성량 (g) |
|------------|-------------------------|--------------------|---------|------|---------------|
| 1 배위       | 2 배위                    |                    | 1- 헥센   | 데센   |               |
| 2,5- 디메틸피롤 | 디( 페닐)디( 피롤- 2- 일) 메탄   | 21100              | 93.8    | 5.9  | 0.01 이하       |
| 2,5- 디메틸피롤 | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄   | 19900              | 94.4    | 4.7  | 0.01 이하       |
| 2,5- 디메틸피롤 | 1,3- 프로판디올              | 42700              | 70.6    | 27.0 | 없음            |
| 2,5- 디메틸피롤 | 1,6- 비스( 디페닐포스포노) - 헥산  | 35000              | 72.3    | 25.0 | 없음            |
| 2,5- 디메틸피롤 | N,N'- 디메틸- 1,6- 헥산- 디아민 | 36400              | 72.9    | 24.6 | 없음            |

실시에 3

상기 실시예 1의 반응조건과 동일한 조건에서 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 조합한 리간드를 포함하는 촉매계를 사용하여 반응을 진행하였다. 이때, 조합 리간드는 2배위 자리 리간드로서 디( 에틸) 디( 피롤- 2- 일) 메탄을 Cr 화합물 1 몰에 대하여 1 몰비로 사용하는 것으로 고정시키고, Cr 화합물 1 몰에 대하여 1 몰비에 해당하는 양의 1배위 자리 리간드를 사용하면서 그 종류를 변화시켜 조합 리간드의 효과를 조사하였다. 촉매계의 활성, 1- 헥센 선택도, 부산물 데센 함유량, 부산물 폴리에틸렌 생성량을 조사하여 다음 표 3에 요약하였다.

[ 표 3] 조합 리간드를 적용한 에틸렌 삼량화 반응 촉매계의 특성

| 리간드 조성        |                       | 촉매활성(g에틸렌/gCr· 시간) | 선택도 (%) |      | 폴리에틸렌 생성량 (g) |
|---------------|-----------------------|--------------------|---------|------|---------------|
| 1 배위          | 2 배위                  |                    | 1- 헥센   | 데센   |               |
| 미 사용          | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 6300               | 78.6    | 19.2 | 0.01 이하       |
| 피롤            | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 12400              | 96.0    | 3.7  | 0.01 이하       |
| 2,4- 디메틸피롤    | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 5300               | 92.2    | 5.7  | 0.01 이하       |
| 2,5- 디메틸피롤    | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 19900              | 94.4    | 4.7  | 0.01 이하       |
| 디페닐아민         | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 3800               | 92.2    | 5.2  | 0.01 이하       |
| 트리페닐포스핀       | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 3700               | 90.5    | 6.1  | 0.01 이하       |
| 다- (2- 피코릴)아민 | 디( 에틸)디( 피롤- 2- 일) 메탄 | 6400               | 90.3    | 4.9  | 0.01 이하       |

첨부도면 도 1은 상기 표 1의 단일 리간드를 사용한 촉매계 및 상기 표 3의 조합 리간드를 사용한 촉매계에서의 삼량화 반응을 수행하였을 때의 1- 헥센 선택도 및 촉매활성을 비교한 그래프이다. 도 1의 비교 그래프에 의하면, 본 발명의 조합 리간드를 사용한 촉매계에서는 넓은 에틸렌 전환율 범위에서 1- 헥센의 생성량 분율의 변화가 있었으며, 비스피롤 이량체를 2배위 자리 리간드로 사용하는 조합 리간드 촉매계의 1- 헥센 선택도가 단일 리간드를 사용하는 촉매계에 비하여 효과적으로 증가함을 알 수 있었다.

#### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드를 조합한 조합 리간드를 포함하는 본 발명의 촉매계는 에틸렌의 삼량화 반응에 적용되어 1- 헥센만을 선택적으로 제조하는데 유용하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

Cr 화합물, 리간드, 알킬알루미늄, 할로겐 화합물로 구성되는 에틸렌 삼량화 반응에 의한 1- 헥센 제조용 촉매계에 있어서,

상기 리간드는 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드로 구성되는 조합 리간드이며, 상기 2배위 자리 리간드는 산소(O), 질소(N), 인(P) 및 황(S) 중에서 선택된 두 개의 배위원소가 존재하고 선택된 배위원소 쌍은 배위 결합에 참여하지 않는 2 ~ 6개의 탄소원자로 연결된 구조를 가지는 화합물이고, 상기 1배위 자리 리간드는 산소(O), 질소(N), 인(P) 및 황(S) 중에서 선택된 한 개의 배위원소가 존재하는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 삼량화 반응에서 1-헥센의 선택도를 증가시키는 촉매계.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 Cr 화합물 1 몰에 대하여 2배위 자리 리간드와 1배위 자리 리간드가 각각 0.5 ~ 1.5 몰비 범위로 함유되는 것을 특징으로 하는 촉매계.

## 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 2배위 자리 리간드가 1,3- 프로판디올, 1,6- 비스(디페닐포스포)-헥산, N,N'-헥사메틸렌디아민, 디(2- 피코닐) 아민, 디(에틸) 디(피롤- 2- 일) 메탄 및 디(페닐) 디(피롤- 2- 일) 메탄 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매계.

## 청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 1배위 자리 리간드가 디페닐아민, 피롤, 2,5- 디메틸피롤, 피리딘 및 이미다졸 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매계.

## 도면

